

PROCESS FOR THE STABILIZATION OF FLUOROPOLYMERS

Publication number: JP3500547T

Also published as:

Publication date: 1991-02-07



WO8912240 (A)

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08F8/22; C08F8/32; G02B1/04; G02B6/44; C08F8/00;
G02B1/04; G02B6/44; (IPC1-7): C08F8/22; C08F8/32;
C08F214/18; C08F214/24; C08F214/26; C08F216/14;
C08F220/22; G02B6/00

- european: C08F8/22; C08F8/32; G02B1/04D4; G02B6/44C7F

Application number: JP19880509499 19880531

Priority number(s): WO1988US01701 19880531

[Report a data error](#) [help](#)

Abstract not available for JP3500547T

Abstract of corresponding document: **WO8912240**

Melt-processible copolymers of at least two halogenated comonomers from a defined class, especially perhalogenated comonomers, and particularly perfluorinated comonomers, of improved thermal stability are obtained by first contacting the copolymers with a stabilizing agent selected from bases (ammonia or amines) having a boiling point at normal pressure of at most 130 DEG C and tertiary alcohols having up 8 carbon atoms, to form an intermediate, drying the intermediate at about 70-150 DEG C, and fluorinating the intermediate at a temperature between 20 DEG C and the lowest temperature at which the copolymer exhibits a solid state transition, then removing excess fluorine and by-products and recovering the stabilized copolymer. Such stabilized copolymers are useful for a variety of technically important applications, including as cladding for optical fibers, substrates for electronic components, thermal laminates, pipes, tubes, and fittings, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)
⑪ 特許出願公表
⑫ 公表特許公報(A)

平3-500547

⑬ 公表 平成3年(1991)2月7日

⑭ Int.Cl. C 08 F 8/22 8/32 214/18	識別記号 MGT MHH MKK	序内整理番号 8016-4J 8016-4J 7602-4J※	審査請求有 予備審査請求有	部門(区分) 3 (3)
---	---------------------------	--	------------------	-----------------

(全 15 頁)

⑮ 発明の名称 フルオロポリマーの安定化方法

⑯ 特願 昭63-509499

⑰ ⑱ 出願 昭63(1988)5月31日

⑲ 脱説文提出日 平2(1990)4月6日

⑳ 国際出願 PCT/US88/01701

㉑ 国際公開番号 WO89/12240

㉒ 国際公開日 平1(1989)12月14日

㉓ 発明者 ベキアリアン, ポール・ジー アメリカ合衆国デラウエア州19703クレイモント・ニューヨークアベニュー316

㉔ 発明者 バツクマスター, マーチン・ディ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105 ピエンナ・バレイビュードライブ32

㉕ 出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニ アメリカ合衆国デラウエア州19898 ウィルミントン・マーケットスマス・アンド・カンパニー トリート1007

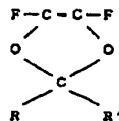
㉖ 代理人 弁理士 小島 平吉 外1名

㉗ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1) テトラフルオロエチレン; クロロトリフルオロエチレン; R₁C₂-CF₃ [式中、R₁は、1~5の炭素原子を有する第一フルオロアルキル基、好ましくはペルフルオロアルキル基である]; R₂O-CF₃ [式中、R₂は、R₁または、エーテル基及び4~12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基、好ましくはペルフルオロアルキル基である]; 及び以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基である] を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれた少なくとも二つのコモノマーの、組成加工できるコポリマーの高温安定性を改良するための方法であって、以下の順次のステップ:

a) 該コポリマーを、-COOH及び-COOF基の濃度を基にして少なくとも化学量論量の、

(1) 密度で高くても約130℃の沸点を有する有機アミン及びアンモニアから選ばれた復基、及び

(2) 8までの炭素原子を有する第三アルコール

から成る群から選ばれた無水または水性安定剤と約25℃と200℃の間の温度で少なくとも15分の時間接触させて中間体を生成させること、

b) 約70℃と150℃の間の温度で該中間体を単離しそして乾燥させること、

c) 20℃と、該コポリマーが、一次であれば二次であり、その温度で固相転移を示す最低温度との間の温度で該中間体をフッ素と接触させることによって該乾燥された中間体を改良された熱安定性を有するコポリマーに置換せること、そして

d) 反応生成物から過剰のフッ素及び揮発性副生生成物を除去しそして該コポリマーを回収すること

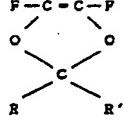
の少なくとも一つのサイクルを有して成る方法。

2) ステップ(c)におけるフッ素との反応が200℃より高くなれば度で実施される、請求項1記載の方法。

3) 該コポリマーが一次転移を示さない、請求項2記載の方法。

4) 該コポリマーの最低ガラス転移温度が125℃、好ましくは135℃、もっとも好ましくは150℃である、請求項3記載の方法。

5) 該コポリマーが以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基、好ましくはトリフルオロメチル基である] のフルオロジオキソールのコポリマーである、請求項4記載の方法。

特表平3-500547(2)

6) 该コポリマーがペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンのジポリマーである、請求項5記載の方法。
7) 該安定化されたコポリマーが、フーリエ変換赤外分光法によって測定して、1キログラムのコポリマーあたり5木素、好ましくは2ミリ当量木素の-COFを有する、請求項5記載の方法。

8) 該安定剤がアンモニアまたはアミンである、請求項1記載の方法。
9) 該アミンが、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、2-エチルブチルアミン、ビペリジン、セルホリン及びビリジンから成る群から選ばれる、請求項8記載の方法。

10) 該安定剤が第三アルコール、好ましくはtert.-ブチルアルコールである、請求項1記載の方法。

11) 該安定剤が複数であり、そしてそれが少なくとも70℃の温度で該コポリマーと接触させられる、請求項6記載の方法。

12) 該安定剤が第三アルコール、好ましくはtert.-ブチルアルコールであり、そしてそれが、該コポリマーの最低ガラス転移温度より約400°Fと最低ガラス転移温度より50°F以上との間の温度で該コポリマーと接触させられる、請求項6記載の方法。

13) 該コポリマーがまず水性エマルション中の共重合によって製造される、請求項1または12記載の方法。

14) テトラフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン；R₁-CF₃-CF₂；[式中、R₁は、1～5の炭素原子を有する第一ペルフルオロアルキル基である]；R₂OCF₃-CF₂；[式中、R₂は、R₁または、エーテル酸素及び4～12の炭素原子を含む第一ペルフルオロアルキル基である]から成る群から選ばれた少なくとも一つのコモノマーとの、無定形の複合加工できるコポリマーであって、

少なくとも125℃、好ましくは少なくとも135℃、もっとも好ましくは少なくとも150℃のガラス転移温度、及びフーリエ変換赤外分光法によって測定して、1キログラムのコポリマーあたり5木素、好ましくは2ミリ当量木素の-COF基含量を有するコポリマー。
17) ペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンとのジポリマーである、請求項16記載のコポリマー。

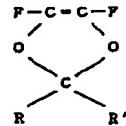
18) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが、一次転移を示さずそして請求項1記載の方法に従って安定化された、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとのコポリマーである光ファイバー。

19) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが、一次転移を示さずそして請求項8記載の方法に従って安定化された、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとのコポリマーである光ファイバー。

20) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが、一次転移を示さずそして請求項13記載の方法に従って安定化され

ルキル基である]；R₃OCF₃-CF₂；[式中、R₃は、R₁または、エーテル酸素及び4～12の炭素原子を含む第一ペルフルオロアルキル基である]；

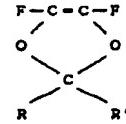
及び以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基である]を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれた少なくとも二つのコモノマーの、複合加工できるコポリマーであって、請求項1記載の方法を施された結果として改良された高保安定性を有するコポリマー。

15) フーリエ変換赤外分光法によって測定して、1キログラムあたり20木素、好ましくは5木素、もっとも好ましくは2ミリ当量木素の-COF基含量を有する、請求項14記載のコポリマー。

16) 以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基、好ましくはトリフルオロメチル基である]を有するフルオロ

ジオキソールと、テトラフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン；R₁-CF₃-CF₂；[式中、R₁は、1～5の炭素原子を有する第一ペルフルオロアルキル基である]；R₂OCF₃-CF₂；[式中、R₂は、R₁または、エーテル酸素及び4～12の炭素原子を含む第一ペルフルオロアルキル基である]から成る群から選ばれた少なくとも一つのコモノマーとの、無定形の複合加工できるコポリマーである。

21) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが請求項16記載のコポリマーである光ファイバー。

22) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが請求項17記載のコポリマーである光ファイバー。

23) 該コアがガラスまたは石英である、請求項18記載の光ファイバー。

24) 該コアが合成有機材料、好ましくはポリカーボネートまたはボリ(メチルメタクリレート)である、請求項18記載の光ファイバー。

25) 該コアがガラスまたは石英である、請求項22記載の光ファイバー。

26) 該コアが合成有機材料、好ましくはポリカーボネートまたはボリ(メチルメタクリレート)である、請求項22記載の光ファイバー。

27) 該コアがボリ(メチルメタクリレート)から開発されたポリグルタルキルイミドである、請求項22記載の光ファイバー。

特表平3-500547(3)

四 部 書

フルオロポリマーの安定化方法

発明の背景

本発明は、ある種のフルオロポリマー、特に多くのハイテク用途、例えば電子機器及び光ファイバーにおいて有用であるフルオロポリマーの安定化方法に関する。

当該技術においては多くのフルオロポリマーが知られている。それらは、特に、二またはそれより多いコモノマー、例えばテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロパン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)及びペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PDD)の種々のコポリマーを含む。

このようなコポリマーは、しばしば、溶融加工でき、そしてかくして高温で加工することができる。しかしながら、それらは、しばしば、高温處理の間にいくらかの劣化を受け、そしてかくしてそれらの固ましい性質、例えば良好な光学透明白色のいくらかを失う。この熱的劣化は、種々の反応性な末端基、例えばカルボキシル(-COOH)及びフルオロカルボニル(-COP)の存在に起因することを突きとめることができる。前者は高温で二酸化炭素を放出する傾向があり、一方後者は、熱的にはもっと安定であるが、それにもかかわらず水分の存在下で加水分解する傾向があり、これは通常は完全には避けることができず、そしてカルボキシル基に取換される。このような加水分解はまた、結果として、多くの金属、ガラス及び石英を含むほとんどの工業的に重要な材料に対

して腐食性であるフッ化水素酸の放出をもたらす。

不安定な末端基の除去は、長い間、TFEのペルフルオロ化された溶融加工できるコポリマーの技術の重要な部分であった。シュライヤー(Schreyer)の米国特許3,085,083は、このようなポリマーを「好ましくは、少なくとも7のpHを有する無機化合物、例えば安定な塩基の存在下で---200-400℃の温度で水によって処理して、そして全部の末端基の少なくとも半分をジフルオロメチル基の形で有するフルオロカーボンポリマーを回収した。しかしながら、ジフルオロメチル末端基、-CF₂Hを有するポリマーは、ある限界でのそれらの光の吸収のために光ファイバーにおける使用のためには適していない。

ブックマスター(Buckmaster)らの米国特許4,675,380は、既融及び水と混ざらない液体の存在下で既融によって液化されそして次に半融された溶融加工できるTPEコポリマーのフッ素化を示している。不安定な末端基の濃度は、10%の炭素原子あたり80末端に減少した。

デュポンの米国特許1,210,794は、不安定な末端基の脱離を最小化するためのフルオロカーボンコポリマーのフッ素化を示している。本願発明に関するコポリマーを使用する時には、この米国特許の方法は、すべての不安定な末端基を除去するために少なくとも225℃のフッ素化温度を用いた。この米国特許は、フッ素化するのがもっとも困難な高であることがずっと分かっている-COP末端基については何も特別に述べてはいない。

アンダーソン(Anderson)らの米国特許4,594,399は、ペルフ

ルオロ(2-メチル-1,3-ジオキソール)及びそのコポリマーを開示している。

スクワイア(Squire)の米国特許4,399,264は、ペルフルオロジオキソール及びそのコポリマーを開示している。

スクワイアの米国特許4,530,569は、PDDの無定形コポリマー及びこれらのコポリマーを有する光ファイバークラッドを開示している。

米国特許4,530,569中に述べられたコア/クラッド光ファイバーは良好な耐熱性を有する。この特許の実施例1は、113dB/kmの光学損耗を持った、無定形PDD/TFEコポリマーを有する既存シリカ光ファイバーカラードを述べている。いくつかの用途には適切であるけれども、これは、光シグナルの長距離伝送には適切ではない。通常は、20dB/kmより多い損失はいくつかの用途においては固ましくない。かくして、20dB/kmの損耗を有する距離は約1000mまでの距離に使用することができ、113dB/kmの損耗を有する距離は約180mまでの距離に有用であろう。光学/電気スイッチング器のための多段の応用、例えば電子レンジ、コピー機械、化学反応器及び炉における応用が10mまたはそれ未満の距離を含むが、より低い損耗は光ファイバーをもっと広範囲に有用にする。

多段結合、例えばカルボニル基を含む溶融加工できるコポリマーは、多段結合がある波長の光を吸収するので、光ファイバーには不適当であ

ろう。ペルハロゲン化ポリマー中の多重結合は、200°またはそれ以上のフッ素化によって破壊することができる。

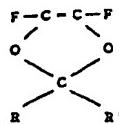
フルオロポリマーのフッ素化は多段結合及び不安定な末端基の濃度を減少させるけれども、実質的にすべての-COP基を除去するための完全なフッ素化は、高い温度、通常200℃以上を要求する。しかしながら、ポリマーがフッ素化温度で軟化しまたは溶融し始める時には、このような方法はポリマー粒子のアグロメレーションを引き起こし、このアグロメレーションは、それらの以後の取り扱い及び加工における困難を多く。

さらにまた、高温フッ素化は、被覆の異常を引き起こす可能性がある。それ故、200℃を超えない温度での、そしてとにかくフルオロポリマーが溶融または軟化する温度より低い温度でのフルオロポリマーのフッ素化を可能にすることが望ましい。

発明の目的

本発明によれば、テトラフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン；R₁CF₂-CF₃；[式中、R₁は、1~5の炭素原子を有する第一フルオロアルキル基である]；R₂OCP=CF₂；[式中、R₂は、R₁または、エーテル基及び4~12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基である]；及び以下の式

特表平3-500547(4)



(式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基である)を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれた少なくとも二つのコモノマーの、射出加工できるコポリマーの高風安定性を改良するための方法であって、以下の順次のステップ:

a) 該コポリマーを、該コポリマー中に存在するすべての-COOH及び-COP基の濃度を基にして少なくとも化学量論量の、

(1)高くて130℃の常圧での沸点を有する有機アミン及びアンモニアから成る群から選ばれた塩基、及び

(2)8までの炭素原子を有する第三アルコール

から成る群から選ばれた無水または水性安定剤と約25℃と200℃の間の温度で少なくとも約15分の時間接触させて中間体を生成させること、

b) 約70℃と150℃の間の温度で該中間体を単離しそして乾燥させること、

c) 20℃と、該コポリマーが、一次であれまたは二次であれ、その温度で固相(solid state)転移を示す最低温度との間の温度で該中間体をフッ素と接触させることによって該乾燥された中間体を改良された熱安定性を有するコポリマーに転換させること、そして

d) 反応生成物から過剰のフッ素及び揮発性副生成物を除去しそして該コポリマーを回収すること

の少なくとも一つのサイクルを有して成る方法がここに提供される。

図面の簡単な説明

図は、X線蛍光(X-ray fluorescence)によって測定された、TFEとのジポリマー中のPDDのモル分率とT_mとの間の関係を示す。

発明の詳細な説明

本発明の方法に関するフッ素化コポリマーは、主に結晶性、主に無定形、または完全に無定形でよい。多くのこのようなコポリマーが、技術または特許文献から知られている。頗るな結晶性の性質を有するコポリマーは、しばしば“一次転移”と呼ばれる、明確な轉融温度を示す。頗るな無定形の性質を有するコポリマーは、通常はT_mと表される、“二次転移”と呼ばれる、少なくとも一つのガラス転移温度を示す。無定形コポリマーは、数個のガラス転移温度を示すかもしれないが、本明細書及び請求の範囲に関しては、最低のこのような温度が主な关心事である。同様に、頗るな結晶性の性質を有するコポリマーは、轉融温度に加えて、一またはそれより多くのガラス転移温度も有するかもしれない。本明細書及び請求の範囲に関しては、轉融であれまたはガラス転移であれ、最低のこのような温度が主な关心事である。本発明の無定形コポリマーは單一のT_mだけを有することが好ましい。

本発明の方法において使用されるすべてのコポリマーは射出加工できる。本明細書及び請求の範囲に関しては、“射出加工できる”という物

語は、ポリマーが、射出加工装置例えば押出機または射出成形装置において形のある物品例えばフィルムまたは樹脂に加工することができるこことを意味する。

好ましいR₁-CP-CF₃コモノマーにおいては、R₁はペルフルオロアルキル基、特にCF₃である。好ましいR₂OCP=CF₃コモノマーにおいては、好ましいR₂基はペルフルオロアルキル基、特に-CF₃または-CH₂CF₃CF₂CF₃、あるいは陰離合有ペルフルオロアルキル基である。PDDは好ましいコモノマーである。TFEとそれとの無定形コポリマーは、多數の用途において、特に光ファイバーのためのクラッドとして有用である。1986年9月4日に出願されたE.N.スクワイアの共に継続中の許された出願通第904,095号は、高いT_mを有する一群の特に好ましいPDDの無定形コポリマーを開示している。これらの無定形PDDコポリマーは、3M社からPC-75萬という商標の下で入手できるペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中に懸濁して可溶であり、そして多數のその他の素晴らしい性質、例えば高い弹性率(modulus)、高い強度、射出加工性、1.29~1.40の範囲内の異常に低い屈折率、優れた耐電性、高い化学安定性及び低い水吸収を有する。必要な範囲で、出願通第904,095号の開示は、引用によつて本明細書中に読み込まれる。

さらに、光ファイバーに対するこれらのPDDコポリマーの最も重要な性質は、低導されるべき通常の波長の光に対するそれらの透視性である。

共に継続中の出願通第904,095号において記載したように、これらの無定形PDDコポリマーはまた、多數のその他の用途、例えば光学レンズ、電子部品例えば回路基板、熱被覆品、パイプ、チューブ及び管品(piping)などに適当である。

TFEとの無定形コポリマー中のPDDの量が増加するにつれて、必ずしも該分の様式ではないが、T_mもまた増加することが、出願通第904,095号で示された。本発明の方法において使用される無定形コポリマーは少なくとも125℃のT_mを有することが好ましい。

無定形コポリマー、特に本発明の方法によって安定化された無定形PDDコポリマーのための最も重要な用途の一つは、光ファイバーにおけるクラッドとしてである。プラスチックのコアとプラスチックのクラッドを有する光ファイバーは良好な柔軟性を有し、そしてこのタイプの光ファイバーは、光導体の分野において、例えば工場自動化及び車両例えば自動車における短距離通信のために、そして大画面ディスプレイ装置における光信号媒体として、今や広く使用されている。

コアとしてポリメチルメタクリレートまたはポリカーボネートそしてクラッドとしてフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレンコポリマーまたはフルオロアルキルメタクリレートポリマーから成る光ファイバーが、これまでのところ、このような目的のために使用してきた。しかしながら、これらの光ファイバーは、貧弱な耐熱性及び耐酸性を有する。一方、本発明のある種の安定化されたペルハロコポリマーは、高められた温度での操作性を含む優れた性質を有する光ファイバーを製造す

特許平3-500547 (5)

るために特に適当である。本発明の方法は、200℃またはそれ以下で軟化するペルハロカーボンポリマー中の-COF及びその他の多重結合を実効的に復元させることを実験的にする。

本発明の方法によって安定化されるべき出発のコポリマーは、-COF末端基を有し、そしてまた-COF末端基よりも除去するのが容易である-COOH末端基を含んでもよい。特に、共重合温度より上のT_mを有するTPF/PDDコポリマーは、重合の間または後のどちらかに生成され得る-COF末端基を有する傾向がある。

本発明者は末端基の化学のいかなる解析によつても拘束されることを欲しないが、本発明者は、アミンまたはアンモニアと-COF基との反応がアミン基またはアミドのどちらかに導き、これらは双方とも-COF基よりももっと容易にフッ素化されると信じる。アミン基の方がより容易にフッ素化される。水の存在及び第二または第三アミンの使用が好ましい。何故ならばこれらの条件は生成を促進するからである。第三アルコールがどのようにして-COF末端基と反応してこれらの末端基を除去するのかは知られていないが、第三アルコールによる処理の後でいくらかのカルボキシル末端基が見いだされる。上-アルキルエスチルが生成されそして次に熱分解されてオレフィンとCO₂を失うのであろう。

本発明の方法に従つて安定化されるべき出発のコポリマーへの適当なモノマーの共重合は、一般に公知の方法で実施される。開始剤はノン-テロジエニック (non-isologenic) でなければならない。これは、それ

が所望のレベル以下のコポリマーの分子量の減少を引き起こさないことを意味する。レドックス開始剤例えば過硫酸アンモニウム/SO₄²⁻、BrO₃⁻/S₂O₈²⁻、HOC₁/SO₄²⁻などを使用することができる。二つの成分が反応する時にフリーラジカルの発生が起るので、これらの開始剤は任意の好都合な濃度で使用することができる。

過硫酸塩例えば過硫酸アンモニウム及び過硫酸カリウム；ペルオキシド例えばジスクシニルペルオキシド；そして過硫酸塩とペルオキシドの混合物もまた開始剤として使用することができる。非水系共重合の場合においては、有機溶媒中に溶ける開始剤を使用することができる。

各々の開始剤は、その分解が結果として好都合な濃度でフリーラジカルの生成をもたらすような濃度で使用される。これらの濃度は当該技術において公知である。

反応媒体は好ましくは水である。重合の間コポリマーを分散させておくためにノンテロジエニックな分散剤を使用することが望ましい。適当な分散剤は当該技術において公知である；典型的な分散剤はペルフルオロオクタン酸及びペルフルオロノナノ酸のアンモニウム塩である。開始剤及び分散剤の選択は、上で述べた以外は限局的ではない。

特にセミ-バッチのプロセスにおいて、光学的に均質なコポリマーを得るために、実質的に一定なフリーラジカルの濃度及び存在するモーナーの比率を持つことが望ましい。これは、実質的に一定の組成を有するコポリマーを作ることを可能にする。特にやや大きな規模で操作する時には、一定の組成を得る別な方法は通常重合を使用することである。

実質的に一定なフリーラジカル濃度を達成する一つの方法はレドックス開始剤を使用することであり、それらは、それらが一緒に混合される速さと同じ速さでフリーラジカルを生成させる。充分に均一なフリーラジカル濃度を達成する別の方法は、開始剤の半波電位が低い濃度で重合させながら開始剤を逐段的に添加することである。

反応器に仕込まれるコモノマーの初期比率は、コポリマーに所望のガラス転移温度をかくして所定のコモノマー含量を与えるように選択される。この初期比率は、コモノマーの各々の反応性から容易に計算することができる。

セミ-バッチの重合が進むにつれて、実質的に一定な反応環境を維持するために追加のモノマーを添加する。これらの添加は、連続的あるいは再びバッチ添加であつてよい。

モノマー及び開始剤のこれらの添加は、重合が少なくとも80%完了するまで、好ましくはそれが少なくとも80%完了するまで、そして理想的にはそれが完了するまで続けるべきである。もし重合が約80%完了するまでコモノマーの添加を続けるれば、以後の重合は、存在するコモノマーの比率を順番に変えることはないであろう。当然率は、一定な組成を有するコポリマーを得るために添加の条件及び速度を調整することができるであろう。

重合圧力は限局的ではなく、そして温度、生成物中に含まれる反応性の低いコモノマーの量、及び所望の重合の速度によっておおむね決定される。

共重合の間に使用されていた分散剤よりも粘性な分散剤を、延伸することにより剥離させることによって、コポリマーを水性共重合の後で処理することができる。剥離剤は、カワチ (Kawachi) らの日本特許4,451,616及びクールズ (Kubus) らの日本特許4,368,295中に一般的に述べられた方法で用いることができる。あるいは、小さな粒子例えば粒 (grains) または小さなペレットの形で水に溶れないコポリマーを生成させる、ブックマスターらの米国特許4,875,380中で使用された剥離剤を使用することもできる。

通常は、もし水と混和しない液体がゲルに懸念されるならば、水と混和しない液体の量は、乾燥重量標準で1wt%のコポリマーあたり0.25~3.0wt%である。好ましくは、この水と混和しない液体は、2.5%で35ゲイン/cmより大きくなり表面張力を持つべきであり、そしてそれは、3.0~15.0%の範囲内の表面張点を持つべきである。本発明の方法において適当な混和しない液体の典型的な例は、脂肪族炭化水素例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン及びケロシン、またはそれらの混合物；芳香族炭化水素例えばベンゼン、トルエン及びキレン；ハロゲン化された炭化水素例えば四塩化炭素、モノクロロベンゼン、トリクロロトリアルオロエタン、ジアルオロテトラクロロエタン、及びクロロトリフルオロエチレンの液状オリゴマーである。上の有機液体の一つとの組合の結果としてコポリマー粒子が生成した後で、熱及び/または酸圧の付与によってこの有機液体を除去する。この段階では、コポリマー粒子はもはや本質的に水に溶れることができない。粒子サイズは、ある程度、

特表平3-500547(8)

使用された各溶媒の有機液体及びコポリマーに対するその量の比常に依存する。

醇水系混合もまた、一定の組成を有するコポリマーを生成させる一定の条件下で実施することができる。醇水系混合中で作られたコポリマーのあるものはまた-COP末端基を含み、そしてそれらもまた本発明の方法によって安定化させることができる。

コポリマーの安定化

塩基の選択(OPTION)

この選択においては、例えば、アミンまたは水酸化アンモニウム、または強アルカリ、または何らかのその他の電解質の添加によって、水性分散液を調製させ、必要に応じてゲル化させ、そして水と混和しない液体を、液体を脱けながらこのゲルに添加してよい。ゲルは、水及び、水で満たしていないコポリマー粒子の別々の相に別れる。

後に脱くフッ素化ステップを容易にせる、コポリマーの-COP基と塩基との主な反応は、通過されそして乾燥されたコポリマーについて、あるいは混合ステップにおいて得られたコポリマー-水混合物について直接に実施することができる。適当な塩基は、アンモニアに加えて、例えばプロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、2-エチルブチルアミン、ビペリジン、モルホリン、及びビペリジンを含む。すべてのこれらの有機アミンは、良好な水溶性、及び液体とのそれらの早すぎる損失を防止するのに適切な高い沸点を有する。アミンの低い分子量及び高い水溶性は、それらのコ

ポリマーとの反応の速度（あるいはそれらのコポリマー中のCOP基への導入）を増加させる。アンモニア、ジエチルアミン及びブチルアミンは、より速い反応を供給し、一方ビペリジン、トリエチルアミン及びビペリジンは、より遅く反応する。反応の速度はまた温度と共に増加するが、この温度は、好ましくは無定形コポリマーのTgを越えてはならない。アミンは、-COP基とアミン基またはアミドを生成させることができるが、水の存在は塩の生成を促進させる。

塩基との反応が完了した後で、好ましくは75～150℃で、コポリマー粒子は水相から分離され、過剰の塩基を除去するために必要に応じて洗浄され、そして約70～150℃で、ただし無定形コポリマーのTg以下で、好ましくは減圧下でそして不活性ガス例えば窒素でバージしながら、乾燥される。

コポリマーの分離によって選択的ヘキサフルオロアセトン及びペルフルオロイソブチレンが生成されるかもしれない、オフガスは注意して取り扱わなければならない。

代わりの方法としては、塩基との反応を、コポリマー調製及び乾燥の後で別のステップとして実施することができる。この場合には、好ましくはそれは、圧縮成形されたコポリマーフィルムのフーリエ変換赤外分光光度において 1883 cm^{-1} での吸収がなくなるまで、約75～150℃で実施される。塩基の量は、-COP及び-COOH基の量を基にして少なくとも化学量論量であるべきであるが、より多い量がより好都合である。反応速度は過剰の塩基によって増加する。この過剰に関する

しては限界的な上限はない。

塩基との反応の後で、コポリマーは、任意の便宜的な手段、例えば脱脂、過剰分離、塩基の蒸発などによって塩基から分離され、そして70～150℃で、ただし無定形コポリマーのTgより高くなる温度で乾燥される。水酸化アンモニウムが塩基である時には、150℃で越える乾燥温度は、脱フッ化物基の再生を引き起こすかもしれない。

第三アルコールの選択

混合ステップにおいて作られた水性分散液を、脱脂しながら調製させまたは電解質との液体によってゲル化させ、次に単離及び乾燥させる。アミンの選択におけるように、水と混和しない液体を、単離ステップにおいてゲルに添加してもよい。

次のステップは、乾燥されたコポリマーを、好ましくは細かく分離された状態で、第三アルコールと接触させることである。液体及び乾燥によるその除去を容易にするために、水溶性の第三アルコールが好ましい。tert.-ブチルアルコールがもっとも好ましい。

第三アルコールの量は、COOH及び-COP基を基にして少なくとも化学量論的でなければならず、そしてこのアルコールは典型的には過剰に存在する。この過剰の量は限界的ではなく、そしてコポリマーはスラリ化するのに充分なアルコールを使用することが好都合である。

この反応は、25～200℃で、好ましくはコポリマーのTgより40℃下ないして50℃以上の温度で、しかしアルコールの分解温度以下で実施される。Tgよりずっと下過ぎる温度の使用は、コポリマー

の溶解及び第三アルコールによる浸透を運営するであろう。この反応の目的のために、可選例例えばCIP₂C-C₂C₁Fを添加することによってTgを低下させることができる。ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)または類似のペルフルオロ化溶媒は、少量で使用される時に、同じ効果をもたらすであろう。Tg以上の温度の使用は、コポリマー粒子と一緒に塊になることを引き起しがちなので、Tgがもっとも好ましい温度上限である。

反応時間は、選ばれた温度に依存し、そしてコポリマー中の-COP基の濃度を所望のレベルに、好ましくはゼロに減少させるのに充分に長くなければならない。典型的には、8～8時間が適切である。圧力は限界的ではなくそして大気圧または自家発生圧でよい。

次に、任意の好都合な方法で、例えばアルコールに対する揮発性溶媒による洗浄、脱脂、及び一定量への乾燥によってアルコールを除去する。この溶媒は極性有機溶媒でよい。t-ブチルアルコールの場合には、この溶媒は水でよい。乾燥条件は限界的ではない；100℃での一晩の乾燥が典型的である。

フッ素化

温度範囲の下端でのフッ素化には、より長い時間が必要であるが、この反応は、官能基の所望の除去が達成されるまで選ばれた温度で脱けなければならない。フッ素化は色を除去するばかりでなく、また、前の段階で生成されたアミド、アミン塩、及び第三アルコールのエステル並びに残留する-COOH、-H、-COP(比較的高い温度で)、CP-

特表平3-500547(7)

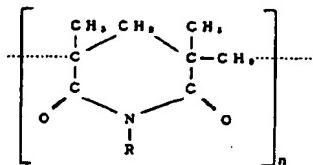
CP、及び-SO₂H基をも吸着するように見える。ジオキソールコポリマー、特にTFE/PDDの場合においては、-COF末端基を5以下、好ましくは2 kg/g以下に減少させることが望ましい。もし本発明の方法の一サイクルの後で吸着が残るならば、もう一つのサイクルを実施することができる。

本発明の重要な利益は、それが、200℃以下のT_gを有する無定形コポリマーの-COF基の除去及び安定化を可能にすることである。

反応器に供給されるフッ素ガスの濃度は限界的ではない。不活性ガス例えば空気中の10~25%（容積による）の濃度が適当であり、1.5~2.5 kg/vの範囲の濃度がアミン塩のフッ素化にとっては好ましい。不活性ガスの存在は、過度の温度で導く過度に速い反応を防止する。

光ファイバー

PDDコポリマーによってクラッドされた本発明による光ファイバーのコア成分としては、ポリメチルメタクリレート、ポリステレン、ポリニルメタクリレートポリマー、ポリカーボネート、フルオロアルキルメタクリレートポリマー、フルオロステレンポリマー、オーフルオロアクリレートポリマー、以下の式：



共に光ファイバーに使用される時には、生成するクラッド光ファイバーは、高価の用途に、例えば、自動車エンジン部分中の監視装置からダッシュボードへの情報の伝達に適している。

試験方法

それらのコポリマー中のTFE及びPDDの振り返し単位の重量百分率は、X線蛍光（XRF）によって測定することができる。これは、PDD/TFEコポリマーに関する図のPDDのモル%対T_gのプロットを描くために使用された技術であって、そしてこのプロットは、後に、T_gからPDD含量を推定するために使用された。測定は、フィリップスエレクトロニクスインスルメント 1404 XRF分光計で実施された。サンプルは、約1 mmの厚さの50 mmの径の円盤の形であった。吸収及び反射の重量パーセントの因数としてのX線蛍光強度の日盛り校正は、未知のPDD-TFEコポリマーの予想されたフッ素及び酸素含量を内包する既知の組成の三つのコポリマーサンプルを用いて実施された。これらの標準品は、PDDホモポリマー、4.0重量%のペルフルオロ（メチルビニルエーテル）と6.0重量%のテトラフルオロエチレンとのコポリマー、及び9.8.1重量%のテトラフルオロエチレンと3.9重量%のペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）とのコポリマーであった。後の二つのポリマーの組成は、組合の間のオフガスの正確な測定によって日盛り校正された赤外分光法によって決定された。

使用された分析の結果は、約5.0 nmの有効d間隔を持っていた。フッ素の蛍光強度極大は、43.5°~2θであり、そして距離強度極大

【式中、】

Rは、低級アルキル、シクロアルキルまたはフェニルを表す】
によって表されるグルタルイミド単位を有するポリマー；側かけされたシリコーンポリマー、側かけされたアクリレートポリマー、ポリ-4-メチルベンテン-1、側かけされたフッ素ポリマー、ポリアリルジカルボネート、フッ素化シリコーンポリマー、石英ガラス及びシリカガラスを使用することが可能である。グルタルイミドポリマーの製造は、ササキ（Sasaki）らの米国特許4,683,553中に述べられている。本発明のコア/クラッド光ファイバーは、共押出し法によって、あるいはコアセクションのコポリマーによって被覆することによって製造される。

共押出し法による本発明の光ファイバー、特にプラスチックのコアの光ファイバーの製造においては、無定形のPDDコポリマーは、250℃で加熱して100 s·cm⁻¹のせん断速度で30,000より高くない、好ましくは20,000より高くない、もっとも好ましくは10,000ボアズより高い粘度持続性を持つべきである。コア成分及びクラッド成分は、コア成分のメルトフロー速度が、4 kg/cm²の荷重の下で測定して、クラッド成分のメルトフロー速度より小さいように選ばねばならない。これらの条件下では、本当に円形の断面及び優れた光伝送性質を有するコア/クラッド光ファイバーを得ることができる。クラッドのコポリマーは、好ましくは、少なくとも125℃、多くなくとも135℃、そしてもっとも好ましくは少なくとも150℃のT_gを持つべきである。このような高いT_gのクラッドコポリマーが耐熱性コアと

は、57.1°~2θであった。約20~90モル%のPDDの組成範囲に及ぶ未知の組成の五つのTFE/PDDコポリマーをXRFによって分析した。63.7重量%のフッ素及び11.2重量%の酸素（7.8モル%のPDD、28.1モル%のTFEに対応する）を含むサンプルの10回振り返しの測定は、フッ素に関して0.34%のそして酸素に関して1.9%の二乗平均平方根分散（root mean square variance）を示した。

PDD/TFEコポリマー以外のコポリマーは、赤外分光法によって検査され、そして赤外分光法は、それらの予期されたコポリマー構造を確認する。

一次校正（結晶性融点）及び二次校正（ガラス転移温度）は、ASTM D 3418-82を使って示差走査熱量測定法（DSC）によって測定した。T_g値のいくつかは、デュポン熱分析計モデル1090とモデル910または912 DSCセグьюルのどちらかとを用いて測定した。その他のT_g値は、デュポンのモデル9900熱分析計とモデル910または912 DSCセグьюルとを用いて測定した。温度は、標準として鉛及びインジウムを用いる二点法を用いて日盛り校正した。サンプルは、10~20 mgのサンプルサイズを用いて20℃/分で操作した。T_gは、均配化の始点（onset）として示した（ASTM D 3418-82の第2回中のT_g）。結晶温度、T_mは、ASTM D 3418-82の第1回におけるように、ピーク温度として示した。

TFE/PDDコポリマー中の隠フッ化物基濃度は、アーリュ变换法

特表平3-500547(8)

外分光法(FTIR)によって測定した。コポリマーサンプルは、コポリマーのTgより約100°C以上の温度で51と255マイクロメートルの間の厚さのフィルムに正確成形することによって測定のために調製した。成形されたフィルムを、バーチンエルマーアーテル1750またはニコレットモデル5DXのFTIR分光計中に接着及び配置し、そして2cm⁻¹の分解能で4000と450cm⁻¹の間に多点走査で走査した。次に、生成するスペクトルを、吸光度モードで拡大された複数でプロットした。1929cm⁻¹のバンドを内部厚さバンドとして使用した。このバンドに関する吸光度を約1880cm⁻¹と1889cm⁻¹の間に引いたベースラインを用いて測定した。酸フッ化物は、1883±2cm⁻¹での吸光度から測定し、このバンドのためのベースラインは約1890cm⁻¹と1858cm⁻¹との間で引いた。1883cm⁻¹での吸光度と1929cm⁻¹での吸光度との比を“酸フッ化物指数”(API)と定義した。

$$API = A_{1883}/A_{1929}$$

ここで $A_{1883} = 1883\text{ cm}^{-1}$ での吸光度、そして $A_{1929} = 1929\text{ cm}^{-1}$ での吸光度。

1883cm⁻¹での酸フッ化物バンドは、モデル化合物としてペルフルオロ(2,2-ジメチル-4-フルオロホルミル-1,3-ジオキサン)を用いて目盛り校正した。1キログラムあたり10~250ミリ当量の酸フッ化物の範囲内の既知の濃度を有する、ペルフルオロ(1-ブチルテトラヒドロフラン)中の五つの溶液を作り、そして1887cm⁻¹で

$A_{1883} = 1929\text{ cm}^{-1}$ での吸光度。

ジオキソール環を含まないフルオロポリマーに関する実験分析は、ブックマスターらの米国特許4,675,380中に暗示されているように行われた。

摩擦粘度は、ディーリィ(Dally)、“滑動プラスチックのためのレオメータ”、バン・ノストランドラインホールド(Van Nostrand Reinsbold)、N.Y.(1982)中に示された原理に従ってインストロンコンスタントレイトキャビラリーレオメータ(Instron Constant Rate Capillary Rheometer)によって測定した。この装置は、インストロン1123テストフレーム、ロードセル及びレオメータパレルから成っていた。ロードセルは、コポリマー部物質をシリングー状オリフィスを通してせしめるピストンによって発生される荷重を読んだ。それは、4.45~8.00Nで正確な測定をすることができた; しかしながら、実際には、4.5N未満の読みは、実用的な要因例えば測定の正確さを感じるパレルの端上のピストンの引きずり(drag)のために、計算には全く使用しなかった。テストフレームは、0.0025~50cm/minのピストン速度を発生させることができた。荷重とピストン速度の両方をIBMのPCXTバーソナルコンピュータによって自動的に記録した。レオメータパレルはステライト(Stellite)合金から構成されたが、それ以外は標準デザインであった。それは、直径0.953cm、長さが40.6cmで、そして250±0.5°Cで電気的に加熱された。ピストンの先端を正確に機械加工してパレルから1.3マイクロ

の隙間を用いてバーチンエルマーアーテルFTIR分光計によって吸光度を測定した。1929cm⁻¹での厚さバンドは、51と510マイクロメートルの間の厚さを有するコポリマーサンプルに関してフィルム厚さの調整として吸光度を測定することによって目盛り校正した。これらの目盛り校正から、

$$C = 12 \cdot 3 \times API$$

[式中、

Cは、コポリマー1キログラムあたりの酸フッ化物(-COF)基

のミリ当量での濃度であり、そして

APIは上の酸フッ化物指数である]

が見い出された。

TFE/PD-Dコポリマー中のカルボン酸基濃度の相対尺度は(FTIR)によって得られた。コポリマーサンプルを前のように調製し、そして同じ装置でかつ同じ方法で走査した。次に、生成するスペクトルを、吸光度モードでプロットした。1929cm⁻¹でのバンドを内部厚さバンドとして使用し、そしてこのバンドに関する吸光度を前のように測定した。カルボン酸は、1810±2cm⁻¹での吸光度から測定し、このバンドのためのベースラインは約1830cm⁻¹と1800cm⁻¹との間で引いた。1810cm⁻¹での吸光度と1929cm⁻¹での吸光度との比を“カルボン酸指数”(CAI)と定義した:

$$CAI = A_{1810}/A_{1929}$$

ここで $A_{1810} = 1810\text{ cm}^{-1}$ での吸光度、そして

ノーマーのクリアランスを得た。0.079cmの幅と1.27cmの長さを有するキャビラリーオリフィスをレオメータパレルに密にくっつけてそれとの熱平衡を確保した。キャビラリーはアームコ(Armco)17-4ステンレススチールから38~40のロッカウェル硬さに加工した。径はテストビンによって大きさを加減し(sized)1.3マイクロメートル以内のそれを固定を確保した。もし完全なフロー曲線を描むならば(約)~10,000sec⁻¹のせん断速度範囲にわたって測定された粘度)、約10グラムのサンプルをパレルに仕込みそして手によって圧縮した。ピストンをテストフレームに取り付けそして5分間コポリマー液面上に静止せしめた。この間にサンプルは熱平衡に達した。この時点で、着実にピストン速度を増すことによってコポリマーをパレルから追い出すのではなくて、むしろ速度のランダムなシーケンスを選択した。これは、測定に対する時間及びテスト速度のあり得る効果を分離した。キャビラリーの底での見かけの速度、見かけのせん断速度及びせん断応力を、ピストン上の荷重、ピストン速度、キャビラリーの長さと幅、及びパレルの底からコンピュータで算出した。これらの計算をするための式は、標準のテスト例えばJ.M.ディーリィ、滑動プラスチックのためのレオメータ、バン・ノストランドラインホールド、ニューヨーク(1982)中に見いだすことができる。ほとんどの場合においては、100sec⁻¹での速度だけが必要であった。この場合には、5グラムだけのコポリマーをパレル中に仕込み、そして0.0401、0.401、4.01及び0.0401cm/minのピストン速度をこの順番で選択して、

特表平3-500547(8)

それぞれ10、100、1000及び 10 sec^{-1} での固定値を得た。このようにして必要とされるせん断速度を内包することは、測定の有効性を評価するものを受けた。この手順のその他のすべての部分は、上で略示したようであった。

ノルトインデックスは、ASTM D 1238に従って測定した。屈折率は、ASTM D-542-50、屈折計方法に従って測定した。送られた光の量の保持比は、曲げられた時の光ファイバーの性能の尺度である。光をファイバーの一端から先端に通し、そして送られた光の量AOを測定する。次にファイバーを10mmの導きに100回巻き付け、そして送られた光の量Aを測定する。比A/AOが、送られた光の量の保持比である。

さて本発明を、そのある好ましい実施例の以下の代表的な実施例を参照して詳細に説明するが、すべての部、割合及びパーセントは、特記しない限り、重量による。略号“m.e.q.”は“ミリ当量”を表す。

実施例1

バドルタイプの搅拌機を備えた35リットルの水平重合釜に21.8kgの脱脂物水を仕込みそして80℃で加熱した。重合釜を供給しそしてTPEによって少し正圧に加圧した。二回目の排気とそれに続くTPE追加を繰り返し、そして次に重合釜を三回目に排気した。排気された重合釜に、1000mlの脱脂物水中に溶解された35gの過硫酸アンモニウム及び80gの旭ガラス“サーフロン(Surfon)”S111・フルオロ界面活性剤（これは実質的にペルフルオロナフラン酸アンモニウム

である）を添加した。

搅拌機を50rpmにして、757gの液体PDDを重合釜中に注入すると55kPaの圧力となった。次に、131kPaの圧力までTPEを追加した。両方のモノマーを添加した後で、100mlの過硫酸アンモニウム(APS)濃度(70g/l)を急速に添加し、そして次にその添加を重合の間中、2ml/分の速度で続けた。41分後に、重合が始まることを示す34kPaの圧力降下が起きた。この時点から、PDDモノマーを16.65g/時間の均一な連続的な速度でそしてTPEを35.3g/時間の速度で、最初の圧力降下の後で全部で4080gのPDDが添加されるまで、添加した；次に、両方のモノマーの添加を中止した。20kPaの別の圧力降下が起きた後で、過硫酸アンモニウムの添加を中止した；重合釜をペントし、そして内容物を回収した。

15.3%のコポリマー固体を含む冷却された生成物分散成の26.1kgの部分を、4.5kgの脱脂物水と一緒に、23cm（先端から先端まで）の45°角度の四枚ブレードのターピン搅拌機を備えた106リットルのステームジャケットの付いたステンレススチール製回転中に移動した。搅拌機を350rpmで回転させ、そして57gのジエチルアミンを添加した。分散液は次第に増粘してゲルになった。30分後に、2200mlのCFC11-CFC11（デュポンのフレオン®113フルオロカーボン）をゆっくりと回転機中に注いだ。ゲルは直ちにコポリマーと水相に分かれた。搅拌機を停止しそして沈降が起きた後で、水を取り去りそしてコポリマーを250rpmで搅拌しながら10分間毎回2

2.7kgの新鮮な水で二回洗浄した。二回目の洗浄水の除去の後で、34kgの新鮮な脱脂物水を追加し、そして反応器の内容物をゆっくりと55℃で加熱してフレオン高113を沸騰させて抜いた。フレオン高113の放出が止んだ時に、コポリマーと水を搅拌機の底から取り出しそして通過した。回収されたコポリマーを120℃の真空オーブン中で乾燥させた。コポリマーAと名付けたこのコポリマーは188℃のTgを持っていた。

コポリマームーの一部を容器(chamber)中に置き、この容器を封気し、底部でバージし、そして次に180℃で加熱した。次に、25/75v/vアセトニトリルガス混合物を、180℃の温度で保持しながら8.5時間の間コポリマーの上に通した。ガスの流れはコポリマーAあたり0.027mlのファルスに達した。次に容器を空氣でバージしそして冷却し、そしてコポリマーの膜状を容器から取り出した。分析によってこのコポリマーは2.9m.e.q./kgコポリマーの酸ファ化物含量を有することが示された。

約1100部の上のファルス処理されたコポリマーを、2500部の脱脂物水及び30部のジエチルアミンと20℃で約16時間そして次に約80℃で4時間乾燥させた。コポリマーを煮めそして120℃の真空オーブン中で3日間乾燥させた。分析は検知できる酸ファ化物がないことを示した。次にこのコポリマーを上で述べた手順におけるように再びアセトニトリルにさらした。ファルス容器から取り出した後ですべての残留ファルスの完全な排除を保護するために、コポリマーを真空下で4時間130℃

で加熱した。処理されたコポリマーの分析は、3.9m.e.q./kgコポリマーの酸ファ化物含量及び0.65d.s.c.の固有粘度を示した。このコポリマーをコポリマーBと名付けた。

実施例2

第一のファルス化の後でコポリマームーの別の一部を留った空気中で325℃で8.6時間加熱處理し、そして融解された樹脂を潤滑剤として少量の水を用いてブレンダー中で破碎した。コポリマーを空氣バージ下で50℃で一定の量まで乾燥させた。この樹脂を上で述べた方法を用いて180℃で8.5時間ガス状ファルスにさらした。反応器を通過したファルスの量は樹脂1部あたり0.053部であった。処理されたコポリマーは1kgのコポリマーあたり5.0m.e.q.の酸ファ化物を含むことが示された。

サンプルを、蒸留したペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)(2.5~3.5%固体)中に約50℃で溶解させそして細いアリットガラス漏斗を用いて直通で通過することによってさらに精製した。次に、ロータリーエバボレーターを用いてこの溶液を粘液(20%~50%)に濃縮した。ロータリーエバボレーターから回収された粘液は、追加の量のコポリマーを溶解させるために再使用した。粘液の溶液を数個のアルミニクムトレイ中に注ぎ、そして振りの疼痛を通過された空気が供給された“クリーンルーム”中で正圧下で2~3日にわたって蒸発させた。コポリマーをトレイから取り出し、空氣バージしながら約100℃で真空乾燥させ、そして粒の形に粉砕した。このコポリマーをCと名付

特表平3-500547(10)

けた。

実施例3

実施例1におけると同じ重合釜、水仕込み、温度、搅拌機 rpm、及び供気及びTPEバージ手順を使用した。供気及びバージの後で、1000 mlの脱氷水中の、過酸化剤としての5 mlのシクロヘキサン及び80 gの脱ガラス“サーフロン”S111の界面活性剤及び95 gの重炭酸アンモニウムを添加した。PDDモノマー(860 g)及び50 mlのAPS(70 g/l)を追加し、そしてAPSの添加を34 kPaの圧力降下によって重合の開始が示されるまで8.5 ml/分で続けた。重合が開始した後で、APSの追加速度を2 ml/分に減らし、そして1815 ml/時間の速度でのPDDモノマーのそして405 ml/時間の速度でのTPEの追加を始めた。重合の開始の後で企てて3785 mlのPDDが添加された時に、両方のモノマーの追加を中止した。20 kPaの時の圧力降下が起きた後で、重合釜をペントし、そして生成物を取り出した。

このコポリマー分散液を凝固させ、そしてジエチルアミンゲル化剤を過酸化(0.022部/脱ガラス)によって脱き換えた以外は実施例1において述べたようにしてコポリマーを準備した。乾燥されたコポリマーは1620 mlのTPEを有していた。次にこのコポリマーの一端を、上で述べたようにフッ素/空素の25/75 v/v混合物と160 mlで8時間加热させた。このフッ素化からの生成物は20 meq/kgコポリマーの脱アッ化物含量を有していた。次にこの樹脂を水及びジエチ

ルアミンと、1/4.5/0.08のガリマー/水/ジエチルアミン比で約80 mlで24時間そして次に20 mlで24時間加热させた。コガリマーをフィルター上で集め、脱氷水で洗浄し、そして120 mlの重炭酸アンモニアで48時間乾燥させた。

この樹脂のフィルムは、脱アッ化物に曝せられる1883 cm⁻¹での赤外吸収を示さなかったが、カルボン酸のアミン塩に起因すると信じられる1690 cm⁻¹での大きな吸収を示した。次にこの樹脂を25/75 v/vフッ素/空素混合物によって150 mlで5時間処理した。最後の測定は、0.414 g/gの固有粘度及び3.8 meq/kgコポリマーの脱アッ化物含量を有していた。

光学的に純粋なコポリマーを調査するために、サンプルを最初は実施例2におけるように、そして異なる最後のステップで處理した。ベルアルオロ(2-ブチルテトラヒドロアラン)中のコポリマー溶液を減圧下での20%固体に濃縮した後で、コポリマーを石油エーテル(b.p.30~60 ml)を用いて沈殿させた。溶解されたコポリマー懸濁液(約500 ml)を、約3リットルの石油エーテルを含む5リットルのステンレススチールのブレンダー中にゆるく搅拌しながらゆっくりと注いだ。それ以上のコポリマーはゴム状の固体として沈殿した。溶液をデカンテーションで除去した。もっと溶液を添加してさらに搅拌した後で、ゴム状の固体は粒状物質に壊れ始めた。次にこのコポリマーサンプルを50%の水性メタノールで洗浄した。液体を真空通過によって除去した後で、コポリマーサンプルを数個のアルミニウムトレイ中に置きそして

空気オープン中で105 mlで一晩乾燥させた。次にサンプルを空素バージながら105 mlで温浴されているきれいな真空オープンに移して一定重量まで乾燥させた。このサンプルをコポリマードと名付けた。

実施例4

3%のベルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)を含みそして脱アッ化物基を含むことが知られている、TPEとPPVEの複合加工できるコポリマーの粉末化されたサンプルを0.25~0.3 mmの厚さのフィルムに圧縮成形した。これらのフィルムの一端をジエチルアミンと20 mlで25時間加热させ、そしてもう一方のフィルムを水中の7%1-ブチルアルコールの溶度と140~150 mlで34時間加热させた。次にこれらのフィルム及び未処理のフィルム対照を空素中の25容積%のフッ素に50 mlで1時間、次に100 mlで2時間、そして次に145 mlで3時間さらした。これらのフィルムを脱アッ化物官能性に關してFTIRによって分析した。ジエチルアミン処理されたフィルムは脱アッ化物基を示さず、そして1-ブチルアルコール処理されたフィルムはコポリマー1 kgあたり僅かに1.75 meqの-COOH基を示したに過ぎなかったのに對して、対照はコポリマー1 kgあたり8.25 meqの-COOH基の存在を示した。この実験は、TPE/PPVEコポリマーに適用された時の本発明の方法の利点を示す。

比較例1

PDDとTPEのコポリマーを実施例3の一般的手順に従って製造した。コポリマーを硝酸によるゲル化によって単離そして引き続いてア

レオニ草】13によってペレット化した。単離された粗製コポリマーは88.8モル%のPDDを含むことが見い出された;それはさらに1 kgのコポリマーあたり1.7 meqの-COOFを含んでいた。カルボン酸指数は0.12であった; TPEは175 mlであり、そして固有粘度は1.27 dL/gであった。この対照実験は低い量の-COOF末端基を与えなかった。

実施例5

5グラムの比較例1のコポリマーを、240 mlのステールのシェーカー(shaker)チューブ中で150 mlで8時間100 mlの1-ブチルアルコールと反応せしめた。反応の後で、コポリマーを滤過によって単離し、水で洗浄し、そして100 mlで24時間乾燥させた。単離されたコポリマーを分析して、-COOFもエチル基も含まれないことを見い出した。カルボン酸指数は0.28であった。これは-COOF基の説明は完全であったが-COOH基は残ったことを示す。

上のコポリマー4 gを、320 mlのハステロイ萬用シェーカーチューブ中でフッ素/空素25/75混合物と反応せしめた。-30 mlでのフッ素/空素混合物の圧力は517 kPaであった。反応容器を100 mlに1時間、次に150 mlで8時間加熱した。反応の後で、コポリマーをバージしてフッ素を除去し、そして1 kgのコポリマーあたり2.45 meqの-COOFを含むことを見い出した。カルボン酸指数は0.0であった。この実施例は、比較例1のコポリマーが、1-ブチルアルコールによる処理とそれに続くフッ素化によって-COOH及び-COOF基合

特表平3-500547 (11)

並に示してかなり改良されたことを示す。

残りの実施例は、本発明のポリマーのいくつかから作られた光ファイバーに関する。

実施例1

実施例1において作られたコポリマーBをクラッドコポリマーとして使用した。このコポリマーは、158℃の單一のT_gを持ちそして結晶性の相の存在に導かれる一次転移点は持たなかった。クラッドコポリマーは、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の溶解度で25℃で固定して0.8742/gの固有粘度、250℃で1.00×10⁻⁴のせん断速度で18,800ボアズの溶融粘度、及び1.3045の屈折率を有していた。

コポリマーBをペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中に溶解させて15wt%のコポリマー濃度を有する溶液を生成させた。

コアコポリマーとして使用されたポリメチルメタクリレートは以下のようにして製造した。

導波形のリボン複合型を備えた反応容器を二軸スクリューのペントされた押出機に直接接続して連続複合装置を形成した。100部のメチルメタクリレート、0.40部の2-ブチルメルカプタン及び0.0015部のジ-(2-ブチルペルオキシド)から成るモノマー混合物を連続的に反応器に供給そして155℃の温度で40時間の平均滞留時間の間反応せしめてポリメチルメタクリレートを生成させた。

このようにして生成されたポリメチルメタクリレートを押出機中に導

入した。この押出機においては、ペントされたバーレル温度は240℃であった；押出レゾーンの温度は230℃であった；そしてペントゾーン中の圧力を0.5kPa絶対圧に維持して溶解されたコポリマーから揮発性成分をペントさせた。コポリマーを導として押出し、冷却し、そしてペレット化し、そして次に230℃に維持された第二のペントされた押出機中に導入し、ギアポンプに給送し、そして230℃に維持されそして3mmの径のオリフィスを備えたロッカを装備した筋ホーヘッドに計量供給した。

ロッカを出る押出しされたポリメチルメタクリレートを冷却及び固化し、次に5mm/分の速度で取り上げ、そして135℃のオープンを通して速いニップロールと速いニップロールの間に系列的に通過させて、2.0の延伸比で延伸物を延伸し、980マイクロメータの径を有するコアファイバーを作った。

コアファイバーの表面を、便携によって上で述べたコポリマーBの15wt%溶液で被覆し、そして被覆されたファイバーを熱い空気によって乾燥させて1,000マイクロメータの外径を有するクラッド光ファイバーを得た。

この光ファイバーの光伝送の波長は、850nmの波長で313dB/kmであった。10mmの径を有する棒の上に100巻きの光ファイバーを巻いた時に、送られた光の量の保持比は60%であった。光ファイバーをほどいた時には、送られた光の量の保持比は91%であった。かくして、この光ファイバーは、曲げに対する非常に高い抵抗を有する

ことが示された。それは、それは、ファイバーが鋭く曲げられねばならない限られた空間中で、例えば、コピー機及びディスプレイ装置中で使用することができる。

実施例2

実施例6において述べられたのと同じ装置中でそして同じ条件下でポリメチルメタクリレートを製造そして押出す。しかしこの場合においては、第一のペントされた押出機を出るコポリマーは冷却せしめずそしてペレット化せずに、ギアポンプに直接供給してロッカを装備した筋ホーヘッドに計量供給する。かくしてポリメチルメタクリレートを980マイクロメータの径を有するコアファイバーに押出す。

底に穴を有するカップ中のペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中のコポリマーBの15%クラッド溶液を通じてこのコアファイバーを下向きに通過させることによってこのファイバーの表面をこの溶液によって被覆する。ファイバーは0.1mmの隙間を有して穴を通って、次に100℃の熱い空気のオープンを通って下に進み、被覆されたファイバーが乾燥されてそして1,000マイクロメータの外径を有するクラッド光ファイバーが得られる。

650nmでの光ファイバーの光伝送の波長は前の実施例のそれの約半分である。送られた光の量の保持比は前の実施例におけるのとはほぼ同じであり、これはこの光ファイバーが曲げに対する高い抵抗を有することを示す。

実施例3

ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の実施例1のコポリマーBの15%溶液を200マイクロメータの径を有する石英ファイバーの表面を被覆するために使用し、そして被覆されたファイバーを熱い空気によって乾燥させて、石英コア、コポリマーBクラッドの220マイクロメータの外径を有する光ファイバーを得た。この光ファイバーの光伝送の波長は650nmで13dB/kmであった。この光ファイバーを熱い空気のオープン中で150℃で200時間加熱すると光伝送の波長は16dB/kmに増加した。これは、この光ファイバーが良好な耐熱性を有していたことを示す。

この波長は米国特許4,530,569の実施例1中に示された13dB/kmの値よりかなり低かったが、これは、この実施例の光ファイバーが先行技術のファイバーより大幅に優れていたことを示す。

実施例4

実施例3の生成物Dをクラッドコポリマーとして使用した。このコポリマーは、158℃の單一のT_gだけを持ちそして一次転移点は持たなかったが、これは結晶性の相が存在しないことを示す。

クラッドコポリマーは、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の0.1g/dL溶液中で25℃で固定して0.48542/gの固有粘度、250℃で100s⁻¹のせん断速度で8,500ボアズの溶融粘度、及び1.3045の屈折率を有していた。

光ファイバーを実施例4において述べられたようにして作った。この

特表平3-500547(12)

光ファイバーの光伝送の誤差は、650nmの波長で30.2dB/kmであった。10mmの径を有する導の上に100巻きの光ファイバーを巻いた時に、送られた光の量の保持比は28%であった。そして巻いたファイバーをほどいた時には、送られた光の量の保持比は77%であった。

実施例1.0

実施例3のコポリマー-Dをクラッドコポリマーとして使用する以外は実施例6において述べられたようにして光ファイバーを作った。生成する光ファイバーの光伝送の誤差は、650nmの波長において前の実施例のそれの約半分である。送られた光の量の保持比は前の実施例におけるとはほぼ同じであり、これはこの光ファイバーが曲げに対する高い抵抗を有することを示す。

実施例1.1

ビスフェノールAから得られそして25,000の粘度平均分子量を有するポリカーボネート(市人化成によって供給されたパンライト(Polycarbonate) L-1250W)を270°Cに維持されたペントされたパレル押出機に供給した。この押出機はその下流端で230°Cに維持されたギアポンプに接続され、そしてこのギアポンプは今度は240°Cに維持された押出しゾーンに接続されていた。かくしてコポリマーは、被覆されそしてギアポンプを通って押出しゾーンに運搬され、そして二つの同心押出しチャンネルを備えかつ250°Cに維持された共押出しヘッドの内部のチャンネルに供給された。

/cm²の比重、及び147°Cの熱変形温度を有していた。生成する光ファイバーを165°Cの温度でそして1.5の延伸比で延伸して、0.80マイクロメータのコア径及び1.0マイクロメータのクラッド厚さを有するクラッド光ファイバーを得た。

この光ファイバーの光伝送の誤差は660nmの波長で1.820dB/kmであった。この光ファイバーを135°Cに維持された熱い空気の一定温度の浴中に250時間保持した後で、光ファイバーの光伝送の誤差は1.980dB/kmであった。かくして、この光ファイバーは良好な熱安定性を有することが示された。

実施例1.3

200マイクロメータの径を有する石英ファイバーの表面を、ベルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の実施例3のコポリマー-Dの20%溶液によって被覆し、そして被覆されたファイバーを乾燥させて、コポリマー-Dクラッド、右突コアの21.5マイクロメータの外径を有する光ファイバーを得た。

この光ファイバーの光伝送の誤差は850nmで7.0dB/kmであった。この光ファイバーを150°Cに維持された空気オープン中で200時間保持した後で、外観の変化は観察されず、そして光伝送の誤差は8dB/kmであった。

比較例2

100部の2,2,2-トリアルオロエチルメタクリレート及び1部のメタクリル酸から成るモノマー混合物に、0.01部のn-オクタノール

同時に、実施例3の縮合されたコポリマー-Dが、第二の押出機から共押出しヘッドの外側のチャンネルに供給された。

両方のポリマーは、各々4.5mmの径のオリフィスを備えた口金を通して共押し出しされた。このようにして押し出しされた二層の押出物を冷却し、固化し、そして5cm/分の速度で取り上げて、0.80マイクロメータの径を有するポリカーボネートコア及び1.0マイクロメータの厚さを有するコポリマー-Dクラッドを持つ光ファイバーを作った。

この光ファイバーの光伝送の誤差は680nmの波長で1.500dB/kmであった。この光ファイバーを空気オープン中で125°Cで100時間加熱すると光伝送の誤差は1.610dB/kmに増加した。これは、この光ファイバーが良好な耐熱性及び良好な耐熱性を有していたことを示す。その誤差は、非常に長い長さの応用、例えば時計のダイアルの振膜に適している。

実施例1.2

実施例1において述べられたのと同じやり方で、クラッド成分としてコポリマー-Dをそしてコア成分として米国特許4,883,553中に述べられた方法によってポリメタクリレートから縮合されたポリグルタルイミドを使用することによって1.0m/分の取り上げ速度で共押し出しを実施した。このポリグルタルイミドは、40%のグルタルイミド化度、5.7のメルトイインデックス、1.530の屈折率、1.20s

カクタン及び0.5部のアソビスイソブチロニトリルを接着し、そしてバルク混合を70°Cで8時間実施して、1.418の屈折率を有するコポリマーを得た。

このようにして得られたコポリマーの酢酸エチル中の溶解度を被覆溶液として使用した以外は、実施例9において述べられたのと同じやり方でクラッド光ファイバーを製造した。

この光ファイバーの100巻きを10mmの径を有する導の上に巻いた時に、送られた光の量の保持比は0%であった。光ファイバーをほどいた時でさえ、回収された光の量は僅かに10%であった。

比較例1

80モル%のファビニリデン及び20モル%のテトラフルオロエチレンから成り、128°Cの一次転移(融点)、48%の粘性(X線分析によって固定された)及び1.405の屈折率を有するコポリマーの40%溶液をクラッドコポリマー溶液として使用して、200マイクロメータの石英ファイバー上に被覆した。230マイクロメータの外径を有するクラッド光ファイバーを実施例1.3において述べたようにして作った。

この光ファイバーの光伝送の誤差は850nmで12.0dB/kmであり、そして光ファイバーの外周からの光の漏れが大きかった。光ファイバーを実施例1.2において述べられたように150°Cに加熱した時に、クラッドコポリマーの縮合のためにファイバーはお互いにくっつき、そして光伝送能力は完全に失われた。

特許平3-500547(13)

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許出願)84年8月8日

平成2年4月6日

特許序長官 吉田文毅

1. 特許出願の表示

PCT/US88/01701

2. 発明の名前

フルオロポリマーの安定化方法

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイルミントン・マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

4. 代理人 T107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自報事会館

(6078)弁理士 小田島平吉

電話 585-2256 (ほか1名) 

5. 補正書の提出年月日

1989年12月5日

6. 補正書類の目録

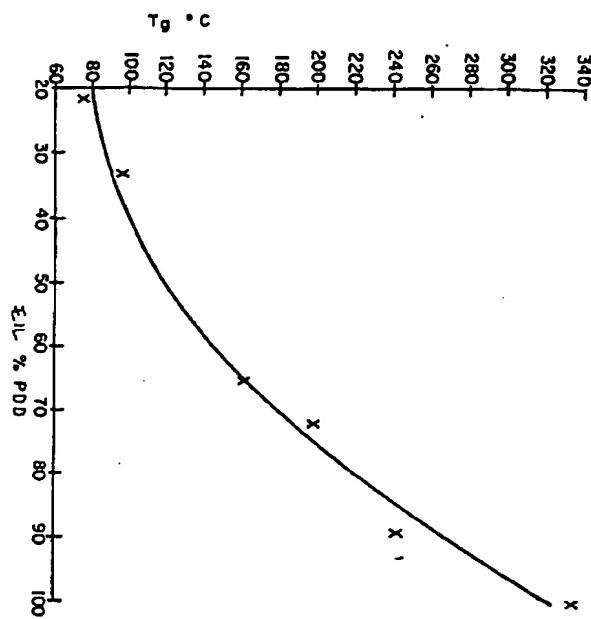
(1) 補正書の写し(翻訳文)

1通

7. 補正の説明

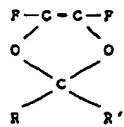
添付された補正書の写し(翻訳文)は請求の範囲第1項の補正であります。

請求の範囲第2項~第27項は補正はありません。



請求の範囲

1) テトラフルオロエチレン; クロロトリフルオロエチレン; R,C F-CF₂ [式中、R₁は、1~5の炭素原子を有する第一フルオロアルキル基、好ましくはペルフルオロアルキル基である]; R₂OCF₂-CF₃ [式中、R₂は、又、または、エーテル酸素及び4~12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基、好ましくはペルフルオロアルキル基である]; 及び以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基である]を有するアルオロジオキソールから成る群から選ばれた少なくとも二つのコモノマーの、複合加工できるコポリマーの高温安定性を改良するための方法であって、以下の順次次のステップ:

a) 該コポリマーを、-COOH及び-COF基の濃度を基にして少なくとも化学量論量の、

(1) 寸法で高くても約130℃の沸点を有する有機アミンから選ばれた群、及び

(2) 8までの炭素原子を有する第三アルコールから成る群から選ばれた無水または水性安定剤と約25℃と200℃の間の温度で少なくとも15分の時間接触させて中間体を生成させること、

b) 約70℃と150℃の間の温度で該中間体を単離しそして乾燥させること、

c) 20℃と、該コポリマーが、一次であれば二次であれば、その温度で固相転移を示す最低温度との間の温度で該中間体をフッ素と接触させることによって該乾燥された中間体を改良された熱安定性を有するコポリマーに転換させること、そして

d) 反応生成物から過剰のフッ素及び揮発性副生成物を除去しそして該コポリマーを回収すること

の少なくとも一つのサイクルを有して成る方法。

特表平3-500547(14)

International Application No. PCT/US88/01701

国際特許請求書																									
International Application No. PCT/US88/01701																									
<p>3. CLAIMED TYPE OF SUBJECT MATTER IN PRIORITY DOCUMENT AND NUMBER, NAME, AND DATE:</p> <p>SEARCHED AND EXAMINED DOCUMENTS WHICH ARE NOT INTERNATIONAL CLASSIFICATION AND 332. CLT47/GU28 16/02/1986 (15/02/86) D. 332 C. 178, 350/400-381 428/373, 375, 382.</p> <p>A. RELEVANT FIELD</p> <p>Classification Section 1: Optical Communication Devices</p> <p>Classification Section 2: Optical Communication Devices</p> <p>U.S. 150/96.34 328/373, 375, 382, 384, 385 328/326.2, 326.4, 334, 376, 378, 384</p> <p>International Classification Marked by International Classification Mark to the Patent Office. International Classification Marked by International Classification Mark to the Patent Office. International Classification Marked by International Classification Mark</p>																									
<p>B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <p>Category: Claims of Document, or other document, which represents, or is considered to represent, the closest combination of the claimed invention. Reference to Document No. 1</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">A, X</td> <td>US. A. 4,716,599, PUBLISHED 12 JULY 1988. (MAEDA ET AL.)</td> <td style="width: 10%;">1-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US. A. 4,743,638, PUBLISHED 10 MAY 1988. (INGALSON ET AL.), SEE ENTIRE DOCUMENT</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US. A. 4,742,126, PUBLISHED 03 MAY 1988. (HOGG ET AL.)</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US. A. 4,742,122, PUBLISHED 03 MAY 1988. (BUCHMASTER ET AL.), SEE COLUMNS 4 AND 5.</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US. A. 4,681,480, PUBLISHED 21 JUNE 1987. (UEBA ET AL.)</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US. A. 4,678,386, PUBLISHED 23 JUNE 1987. (BUCHMASTER ET AL.), SEE COLUMNS 4 AND 5.</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US. A. 4,599,306, PUBLISHED 08 JUNE 1986. (CARLSON ET AL.), SEE ENTIRE DOCUMENT.</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>US. A. 4,530,569, PUBLISHED 23 JULY 1985. (SUGIURA), SEE ENTIRE DOCUMENT.</td> <td>1-27</td> </tr> </table> <p>* Patent application of prior art ** Patent application of prior art which is not published in the priority country † Patent application of prior art which is not published in the priority country ‡ Patent application of prior art which is not published in the priority country § Patent application of prior art which is not published in the priority country Patent application of prior art which is not published in the priority country ** Patent application of prior art which is not published in the priority country † Patent application of prior art which is not published in the priority country ‡ Patent application of prior art which is not published in the priority country § Patent application of prior art which is not published in the priority country Patent application of prior art which is not published in the priority country</p>		A, X	US. A. 4,716,599, PUBLISHED 12 JULY 1988. (MAEDA ET AL.)	1-27	Y	US. A. 4,743,638, PUBLISHED 10 MAY 1988. (INGALSON ET AL.), SEE ENTIRE DOCUMENT	1-27	A	US. A. 4,742,126, PUBLISHED 03 MAY 1988. (HOGG ET AL.)	1-27	Y	US. A. 4,742,122, PUBLISHED 03 MAY 1988. (BUCHMASTER ET AL.), SEE COLUMNS 4 AND 5.	1-27	A	US. A. 4,681,480, PUBLISHED 21 JUNE 1987. (UEBA ET AL.)	1-27	Y	US. A. 4,678,386, PUBLISHED 23 JUNE 1987. (BUCHMASTER ET AL.), SEE COLUMNS 4 AND 5.	1-27	Y	US. A. 4,599,306, PUBLISHED 08 JUNE 1986. (CARLSON ET AL.), SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-27	V	US. A. 4,530,569, PUBLISHED 23 JULY 1985. (SUGIURA), SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-27
A, X	US. A. 4,716,599, PUBLISHED 12 JULY 1988. (MAEDA ET AL.)	1-27																							
Y	US. A. 4,743,638, PUBLISHED 10 MAY 1988. (INGALSON ET AL.), SEE ENTIRE DOCUMENT	1-27																							
A	US. A. 4,742,126, PUBLISHED 03 MAY 1988. (HOGG ET AL.)	1-27																							
Y	US. A. 4,742,122, PUBLISHED 03 MAY 1988. (BUCHMASTER ET AL.), SEE COLUMNS 4 AND 5.	1-27																							
A	US. A. 4,681,480, PUBLISHED 21 JUNE 1987. (UEBA ET AL.)	1-27																							
Y	US. A. 4,678,386, PUBLISHED 23 JUNE 1987. (BUCHMASTER ET AL.), SEE COLUMNS 4 AND 5.	1-27																							
Y	US. A. 4,599,306, PUBLISHED 08 JUNE 1986. (CARLSON ET AL.), SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-27																							
V	US. A. 4,530,569, PUBLISHED 23 JULY 1985. (SUGIURA), SEE ENTIRE DOCUMENT.	1-27																							
<p>C. CERTIFICATIONS</p> <p>Date of the latest Examination of the International Search Report: 03 FEBRUARY 1989</p> <p>International Search Report No.: 15 MAR 1989</p> <p>15A/16</p>																									

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET	
<p>V. OBSERVATIONS WHERE CLAIMS CLAIMED WERE FOUND UNCLAIMED</p> <p>The International Search Report has not been reviewed in respect of claims in respect of which under Article 17(2) (b) of the Convention the following material: <input type="checkbox"/> Only contains _____, because they refer to subject matter not concerned to be mentioned by the Applicant, or partly.</p> <p><input type="checkbox"/> Only contains _____, because they relate to parts of the International Application that do not comply with the provisions required of each or some part of the International Application due to certain rule(s) of procedure.</p> <p><input type="checkbox"/> Only contains _____, because they are described under an item in respect of which the name of PCT Rule 8.2(e).</p>	
<p>VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LOST</p> <p>I. The International Search Report has not been reviewed in respect of claims in respect of which under Article 17(2) (b) of the Convention the following material: <input type="checkbox"/> Only contains _____, classified in Class 529. <input type="checkbox"/> Claims 18-27, drawn to optical fibers, classified in Class 350.</p> <p><input type="checkbox"/> All or almost identical search term were clearly used in the evidence, the International Search Report makes no specific claim of the International Application.</p> <p><input type="checkbox"/> All or almost identical search term were clearly used in the evidence, the International Search Report makes no specific claim of the International Application for which term was very specifically used.</p> <p><input type="checkbox"/> All or almost identical search term were clearly used by the Applicant. Consequently, the International Search Report is returned to the International Office concerned to the extent it is concerned by those materials.</p> <p><input type="checkbox"/> All or almost identical search term are otherwise clearly set out in the evidence, the International Search Report is not concerned to the International Office concerned to the extent it is concerned by those materials.</p>	

International Application No. PCT/US88/01701										
<p>II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)</p> <p>Category: Claims of Document, or other document, which represents, or is considered to represent, the closest combination of the claimed invention. Reference to Document No. 1</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">A</td> <td>US. A. 4,305,543, PUBLISHED 19 MARCH 1988. (GEBA ET AL.)</td> <td style="width: 10%;">1-27</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US. A. 3,933,824, PUBLISHED 23 NOVEMBER 1976. (ICHIGURA ET AL.)</td> <td>1-27</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US. A. 3,674,758, PUBLISHED 04 JULY 1973. (CARLSON)</td> <td>1-27</td> </tr> </table>		A	US. A. 4,305,543, PUBLISHED 19 MARCH 1988. (GEBA ET AL.)	1-27	A	US. A. 3,933,824, PUBLISHED 23 NOVEMBER 1976. (ICHIGURA ET AL.)	1-27	A	US. A. 3,674,758, PUBLISHED 04 JULY 1973. (CARLSON)	1-27
A	US. A. 4,305,543, PUBLISHED 19 MARCH 1988. (GEBA ET AL.)	1-27								
A	US. A. 3,933,824, PUBLISHED 23 NOVEMBER 1976. (ICHIGURA ET AL.)	1-27								
A	US. A. 3,674,758, PUBLISHED 04 JULY 1973. (CARLSON)	1-27								

第1頁の統合

⑤Int.CI. ⁶	識別記号	序内整理番号
C 08 F 214/24	MKV	7602-4J
214/26	MKQ	7602-4J
216/14	MKZ	6904-4J
220/22	MMT	8620-4J
G 02 B 6/00	386	7036-2H
	391	7036-2H

⑥発明者 モーガン, リチャード・エイ アメリカ合衆国ウェストバージニア州26105 ピエンナ・セブンス

アベニュー4708

⑦発明者 山本 隆 広島県佐伯郡大野町216-35